

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2004143082  
PUBLICATION DATE : 20-05-04

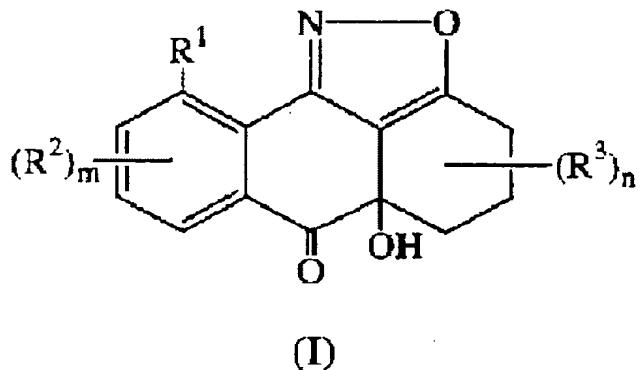
APPLICATION DATE : 24-10-02  
APPLICATION NUMBER : 2002309814

APPLICANT : JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY AGENCY;

INVENTOR : BODE JEFFREY W;

INT.CL. : C07D261/20 C07C249/02 C07C251/22  
// C07B 61/00 C09B 1/00 C09B 5/10

TITLE : POLYCYCLIC COMPOUND AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an intermediate for synthesizing a pharmaceutical compound, an agrochemical compound, a dye compound, a compound for a photographic material, and the like, each having an anthraquinone skeleton, and a manufacturing method therefor.

SOLUTION: The subject polycyclic compound is represented by formula (I) (wherein R¹ is hydrogen atom, a halogen atom, hydroxyl group, an optionally substituted 1-10C alkoxy group or an optionally substituted 1-20C hydrocarbon group; R² is a halogen atom, hydroxy group, cyano group, nitro group, an optionally substituted amino group, an optionally substituted 1-10C alkoxy group, an optionally substituted 1-10C acyl group, an optionally substituted 1-20C hydrocarbon group, an optionally substituted 5 to 7-membered heterocyclic group, or the like; R³ is a halogen atom, hydroxy group, an optionally substituted 1-10C alkoxy carbonyl group, an optionally substituted 6-20C hydrocarbon group, or the like; (m) is an integer of 0-3; and (n) is an integer of 0-6). The manufacturing method for the polycyclic compound is also provided.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-143082

(P2004-143082A)

(43) 公開日 平成16年5月20日(2004.5.20)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C07D 261/20  
C07C 249/02  
C07C 251/22  
// C07B 61/00  
C09B 1/00

F I

C07D 261/20  
C07C 249/02  
C07C 251/22  
C07B 61/00 300  
C09B 1/00

テーマコード(参考)

4C056  
4H006  
4H039  
4H056

審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2002-309814 (P2002-309814)

(22) 出願日

平成14年10月24日 (2002.10.24)

(71) 出願人 503360115

独立行政法人 科学技術振興機構  
埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72) 発明者 鈴木 啓介

横浜市南区大岡3-34-49

(72) 発明者 ジェフリー ダブリュ. ボデ  
世田谷区用賀2-36-8 用賀サンハイツ403Fターム(参考) 4C056 AA01 AB01 AC01 AD02 AE03  
AF06 FA01 FB05 FC01  
4H006 AA02 AC13 AC42 AC59 BA25  
BE20  
4H039 CA40 CH40  
4H056 AA01 AB02 AC01 AD09B

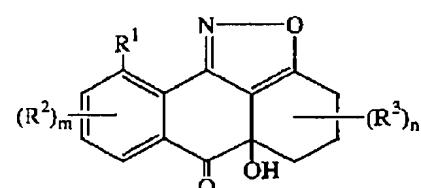
(54) 【発明の名称】多環性化合物及びその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】アントラキノン骨格を有する医薬化合物、農薬化合物、染料化合物、写真材料用化合物等を合成するための中間体およびその製造方法の提供。

【解決手段】本発明の課題は、下記一般式(I)：

【化1】



10

(式中、R<sup>1</sup>は水素原子、水酸基、ハロゲン原子、置換されてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>アルコキシ基又は置換されてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>炭化水素基；R<sup>2</sup>はハロゲン原子、水酸基、シアノ基、ニトロ基、置換されてもよいアミノ基、置換されてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>アルコキシ基、置換されてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>アシル基、置換されてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>炭化水素基又は置換されてもよい5～7員環の複素環基等；R<sup>3</sup>はハロゲン原子、水酸基、置換されてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>アルコキシカルボニル基又は

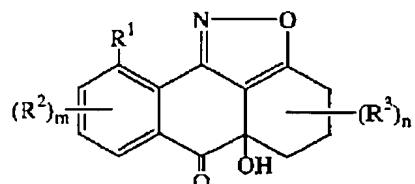
20

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記一般式(1)：

## 【化 1】

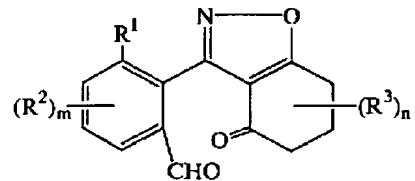


(I)

(式中、R<sup>1</sup>は水素原子、水酸基、ハロゲン原子、置換されてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>アルコキシ基又は置換されてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>炭化水素基を示し；R<sup>2</sup>はそれぞれ互いに独立し、同一または異なってもよい、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、ニトロ基、置換されてもよいアミノ基、置換されてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>アルコキシ基、置換されてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>アシル基、置換されてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>炭化水素基又は置換されてもよい5～7員環の複素環基を示すか、あるいは2個のR<sup>2</sup>が隣接する炭素原子と共に、置換されてもよい4～6員環の炭化水素基を形成し；R<sup>3</sup>はそれぞれ互いに独立し、同一または異なってもよい、ハロゲン原子、水酸基、置換されてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>アルコキシカルボニル基又は置換されてもよいC<sub>6</sub>～C<sub>20</sub>炭化水素基を示すか、あるいは2個のR<sup>3</sup>が隣接する炭素原子と共に、置換されてもよい4～6員環の炭化水素基を形成し；mは0～3の整数を示し；nは0～6の整数を示す)で示される多環性化合物の製造方法であって、

下記式(II)：

## 【化 2】



(II)

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、m及びnは上記と同様である)で示される化合物を、触媒と塩基の存在下で処理することを含む多環性化合物の製造方法。

## 【請求項 2】

R<sup>1</sup>は水素原子、水酸基、ハロゲン原子又は置換されてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>アルコキシ基を示し；R<sup>2</sup>はそれぞれ互いに独立し、同一または異なってもよい、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、ニトロ基、置換されてもよいアミノ基、置換されてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>炭化水素基、置換されてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>アルコキシ基又は置換されてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>アシル基を示すか、あるいは2個のR<sup>2</sup>が隣接する炭素原子と共に、置換されてもよい5～6員環の炭化水素基を形成し；R<sup>3</sup>はそれぞれ互いに独立し、同一または異なってもよい、ハロゲン原子、水酸基又は置換されてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>アルコキシカルボニル基又は置換されてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>アルキル基を示すか、あるいは2個のR<sup>3</sup>が隣接する炭素原子と共に、置換されてもよい5～6員環の炭化水素基を形成し；mは0～2の整数を示し；nは0～4の整数を示す前記請求項1に記載の製造方法。

## 【請求項 3】

R<sup>1</sup>は水素原子、水酸基、ハロゲン原子、C<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>アルコキシ基又はC<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>アルコ

20

30

40

50

キシ  $C_1 \sim C_5$  アルコキシ基を示し；  $R^2$  はそれぞれ互いに独立し、同一または異なってもよい、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、ニトロ基、置換されていてもよいアミノ基、置換されていてもよい  $C_1 \sim C_1$ 。アルキル基又は置換されていてもよい  $C_1 \sim C_1$ 。アルコキシ基を示すか、あるいは2個の  $R^2$  が隣接する炭素原子と共に6員環の炭化水素基を形成し；  $R^3$  はそれぞれ互いに独立し、同一または異なってもよい、ハロゲン原子、水酸基又は置換されていてもよい  $C_1 \sim C_1$ 。アルキル基を示し、あるいは2個の  $R^3$  が隣接する炭素原子と共に6員環の炭化水素基を形成し；  $m$  は0又は1を示し； そして  $n$  は0～3の整数を示す前記請求項1に記載の製造方法。

## 【請求項4】

$R^1$  は水酸基、ハロゲン原子、メトキシ基又はメトキシメトキシ基；  $R^2$  はそれぞれ互いに独立し、同一または異なってもよい、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基又は  $C_1 \sim C_3$  アルキル基又は置換されていてもよい  $C_1 \sim C_3$  アルコキシ基を示すか、あるいは2個の  $R^2$  が隣接する炭素原子と共に縮合ベンゼン環を形成し；  $R^3$  はそれぞれ互いに独立し、同一または異なってもよい、ハロゲン原子、水酸基、又は置換されていてもよい  $C_1 \sim C_3$  アルキル基を示すか、あるいは2個の  $R^3$  が隣接する炭素原子と共に縮合シクロヘキシル環を形成し；  $m$  は0又は1を示し； そして  $n$  は0又は1を示す前記請求項1に記載の製造方法。

## 【請求項5】

前記触媒が、チアソリウム塩、トリアソリウム塩及び金属シアン化合物から選ばれる前記請求項1に記載の製造方法。

## 【請求項6】

前記触媒が、チアソリウム塩である前記請求項1に記載の製造方法。

## 【請求項7】

前記塩基が、塩基性塩類、無機塩基類、芳香族アミン類、第8級アミン類、アルカリ金属水素化物類、金属アミド類及び金属アルコキシド類から選ばれる前記請求項1に記載の製造方法。

## 【請求項8】

前記塩基が、第8級アミン、金属アミド及び金属アルコキシドから選ばれる前記請求項1に記載の製造方法。

## 【請求項9】

前記反応が、-78℃～150℃の温度で、0.1時間～50時間行われる前記請求項1に記載の製造方法。

## 【請求項10】

前記反応が、0℃～100℃の温度で、1時間～20時間行われる前記請求項1に記載の製造方法。

## 【請求項11】

前記溶媒が、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジクロロメタン、クロロホルム、ベンゼン、トルエン、アセトニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド及びジメチルケトン、水、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン及びこれらの中の混合物から選ばれる前記請求項1に記載の製造方法。

## 【請求項12】

アントラキノン骨格を有する化合物の合成法であって、下記一般式(1)：

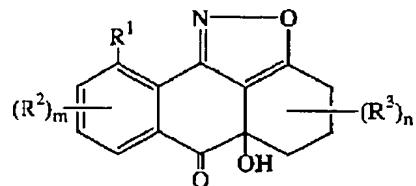
10

20

30

40

## 【化 8】



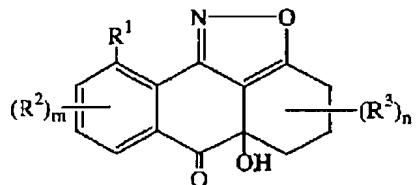
(I)

(式中、R<sup>1</sup>は水素原子、水酸基、ハロゲン原子、置換されてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>アルコキシ基又は置換されてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>炭化水素基を示し；R<sup>2</sup>はそれぞれ互に独立し、同一または異なってもよい、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、ニトロ基、置換されてもよいアミノ基、置換されてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>アルコキシ基、置換されてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>アシリル基、置換されてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>炭化水素基又は置換されてもよい5～7員環の複素環基を示すか、あるいは2個のR<sup>2</sup>が隣接する炭素原子と共に、置換されてもよい4～6員環の炭化水素基を形成し；R<sup>3</sup>はそれぞれ互に独立し、同一または異なってもよい、ハロゲン原子、水酸基、置換されてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>アルコキシカルボニル基又は置換されてもよいC<sub>6</sub>～C<sub>20</sub>炭化水素基を示すか、あるいは2個のR<sup>3</sup>が隣接する炭素原子と共に、置換されてもよい4～6員環の炭化水素基を形成し；mは0～3の整数を示し；それには0～6の整数を示す)で示される多環性化合物のイソオキサゾール環を開裂し、さらに芳香化することを含むアントラキノン骨格を有する化合物の合成法。 10

## 【請求項 1 3】

下記一般式(1)：

## 【化 4】



(I)

(式中、R<sup>1</sup>は水素原子、水酸基、ハロゲン原子、置換されてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>アルコキシ基又は置換されてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>炭化水素基を示し；R<sup>2</sup>はそれぞれ互に独立し、同一または異なってもよい、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、ニトロ基、置換されてもよいアミノ基、置換されてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>アルコキシ基、置換されてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>アシリル基、置換されてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>炭化水素基又は置換されてもよい5～7員環の複素環基を示すか、あるいは2個のR<sup>2</sup>が隣接する炭素原子と共に、置換されてもよい4～6員環の炭化水素基を形成し；R<sup>3</sup>はそれぞれ互に独立し、同一または異なってもよい、ハロゲン原子、水酸基、置換されてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>アルコキシカルボニル基又は置換されてもよいC<sub>6</sub>～C<sub>20</sub>炭化水素基を示すか、あるいは2個のR<sup>3</sup>が隣接する炭素原子と共に、置換されてもよい4～6員環の炭化水素基を形成し；mは0～3の整数を示し；それには0～6の整数を示す)で示される多環性化合物。 20

## 【請求項 1 4】

R<sup>1</sup>は水素原子、水酸基、ハロゲン原子又は置換されてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>アルコキシ基を示し；R<sup>2</sup>はそれぞれ互に独立し、同一または異なってもよい、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、ニトロ基、置換されてもよいアミノ基、置換されてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>炭化水素基、置換されてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>アルコキシ基又は置換されて 40

20

30

40

50

りてもよい  $C_1 \sim C_{10}$  アシル基を示すか、あるいは 2 個の  $R^2$  が隣接する炭素原子と共に、置換されていてもよい 5 ~ 6 員環の炭化水素基を形成し； $R^3$  はそれぞれ互いに独立し、同一または異なってもよい、ハロゲン原子、水酸基又は置換されていてもよい  $C_1 \sim C_5$  アルコキシカルボニル基又は置換されていてもよい  $C_1 \sim C_{10}$  アルキル基を示すか、あるいは 2 個の  $R^3$  が隣接する炭素原子と共に、置換されていてもよい 5 ~ 6 員環の炭化水素基を形成し； $m$  は 0 ~ 2 の整数を示し；そして  $n$  は 0 ~ 4 の整数を示す前記請求項 18 に記載の多環性化合物。

## 【請求項 15】

$R^1$  は水素原子、水酸基、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_5$  アルコキシ基又は  $C_1 \sim C_5$  アルコキシ  $C_1 \sim C_5$  アルコキシ基を示し； $R^2$  はそれぞれ互いに独立し、同一または異なってもよい、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、ニトロ基、置換されていてもよいアミノ基、置換されていてもよい  $C_1 \sim C_{10}$  アルキル基又は置換されていてもよい  $C_1 \sim C_{10}$  アルコキシ基を示すか、あるいは 2 個の  $R^2$  が隣接する炭素原子と共に 6 員環の炭化水素基を形成し； $R^3$  はそれぞれ互いに独立し、同一または異なってもよい、ハロゲン原子、水酸基又は置換されていてもよい  $C_1 \sim C_{10}$  アルキル基を示し、あるいは 2 個の  $R^3$  が隣接する炭素原子と共に 6 員環の炭化水素基を形成し； $m$  は 0 又は 1 を示し；そして  $n$  は 0 ~ 3 の整数を示す前記請求項 18 に記載の多環性化合物。

## 【請求項 16】

$R^1$  は水酸基、ハロゲン原子、メトキシ基又はメトキシメトキシ基； $R^2$  はそれぞれ互いに独立し、同一または異なってもよい、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基又は  $C_1 \sim C_3$  アルキル基又は置換されていてもよい  $C_1 \sim C_3$  アルコキシ基を示すか、あるいは 2 個の  $R^2$  が隣接する炭素原子と共に縮合ベンゼン環を形成し； $R^3$  はそれぞれ互いに独立し、同一または異なってもよい、ハロゲン原子、水酸基、又は置換されていてもよい  $C_1 \sim C_3$  アルキル基を示すか、あるいは 2 個の  $R^3$  が隣接する炭素原子と共に縮合シクロヘキシル環を形成し； $m$  は 0 又は 1 を示し；そして  $n$  は 0 又は 1 を示す前記請求項 18 に記載の多環性化合物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、ベンゾイン縮合反応を利用した、イソオキサゾール骨格を有する化合物及びアントラキノン骨格を有する化合物の合成法に関する。より具体的には、本発明は、アントラキノン骨格を有する医薬化合物、農薬化合物、染料化合物等を合成するために有用な中間体及びその製造方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

各種の生理活性化合物や機能性材料には、しばしば多環構造が含まれている。例えば、ある置換アントラキノン化合物は、従来、染料として知られている。例えば、アントラキノンの  $\alpha$  位にアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基を有し、その他の位置にスルホン酸基を有する化合物はアントラキノン系酸性染料として公知である。より具体的には、アントラキノンアイリス R、アントラキノンバイオレット R N、3 R N、アントラキノンブルー R X O、アントラシアニンなどが染料として製造・販売されている。また、ある種のアントラキノン化合物は、抗腫瘍剤、写真材料としての用途が見出されている。

## 【0003】

このようにアントラキノン系化合物は、種々の工業的に有用な用途を有するものの、反応条件、反応段階数、適用範囲などの点で満足すべき合成方法は必ずしも多くない。従って、種々のアントラキノン系化合物を、容易にかつ高収率で合成する方法が望まれていた。

## 【0004】

## 【課題を解決するための手段】

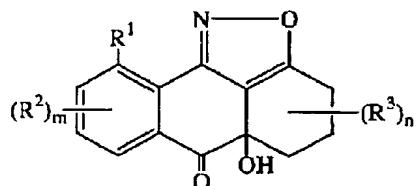
本発明者は、アントラキノン系化合物を合成する方法について種々検討した結果、反応

段階数が少なく、比較的温和な条件でアントラキノン系化合物が合成できることを見出した。また、本発明者は、その合成法において得られる有用な中間体が新規であることを見出した。

**【0005】**

即ち、本発明は、下記一般式(1)：

**【化5】**

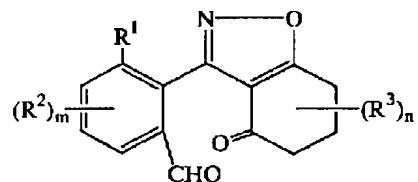


(I)

(式中、R<sup>1</sup>は水素原子、水酸基、ハロゲン原子、置換されていてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>アルコキシ基又は、置換されていてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>炭化水素基を示し；R<sup>2</sup>はそれぞれ互いに独立し、同一または異なってもよい、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、ニトロ基、置換されていてもよいアミノ基、置換されていてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>アルコキシ基、置換されていてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>アルシル基、置換されていてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>炭化水素基又は置換されていてもよい5～7員環の複素環基を示すか、あるいは2個のR<sup>2</sup>が隣接する炭素原子と共に、置換されていてもよい4～6員環の炭化水素基を形成し；R<sup>3</sup>はそれぞれ互いに独立し、同一または異なってもよい、ハロゲン原子、水酸基、置換されていてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>アルコキシカルボニル基又は置換されていてもよいC<sub>6</sub>～C<sub>20</sub>炭化水素基を示すか、あるいは2個のR<sup>3</sup>が隣接する炭素原子と共に、置換されていてもよい4～6員環の炭化水素基を形成し；mは0～3の整数を示し；nは0～6の整数を示す)で示される多環性化合物、及びその多環性化合物の製造方法であって、

下記式(II)：

**【化6】**



(II)

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びmは上記と同様であり、nは0、1、2、3又は4を示す)で示される化合物を、触媒と塩基の存在下で処理することを含む多環性化合物の製造方法にも関する。

**【0006】**

さらに、本発明は、アントラキノン骨格を有する化合物の合成法であって、一般式(1)の多環性化合物のイソオキサゾール環を開裂し、さらに芳香化することを含むアントラキノン骨格を有する化合物の合成法にも関する。

**【0007】**

本発明においては、好ましくは、R<sup>1</sup>は水素原子、水酸基、ハロゲン原子、置換されていてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>アルコキシ基であり；より好ましくは、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、C<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>アルコキシ基又はC<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>アルコキシカルボニル基であり；さらに好ましくは、水酸基、ハロゲン原子、メトキシ基又はメトキシメトキシ基である。

**【0008】**

10

20

30

40

50

好みしくは、 $R^2$  はそれぞれ互いに独立し、同一または異なるてもよい、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、ニトロ基、置換されていてもよいアミノ基、置換されていてもよい $C_1 \sim C_{20}$  炭化水素基、置換されていてもよい $C_1 \sim C_{10}$  アルコキシ基又は置換基されていてもよい $C_1 \sim C_{10}$  フシリ基を示すか、あるいは 2 個の $R^2$  が隣接する炭素原子と共に、置換されていてもよい 5 ~ 6 員環の炭化水素基を形成し：より好みしくは、それぞれ互いに独立し、同一または異なるてもよい、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、ニトロ基、置換されていてもよいアミノ基、置換されていてもよい $C_1 \sim C_{10}$  アルキル基：又は置換されていてもよい $C_1 \sim C_{10}$  アルコキシ基を示すか、あるいは 2 個の $R^2$  が隣接する炭素原子と共に、置換されていてもよい 6 員環の炭化水素基を形成しであり：さらに好みしくは、それぞれ互いに独立し、同一または異なるてもよい、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基又は $C_1 \sim C_3$  アルキル基又は置換されていてもよい $C_1 \sim C_3$  アルコキシ基を示すか、あるいは、2 個の $R^2$  が隣接する炭素原子と共に縮合ベンゼン環を形成する。

## 【0009】

好みしくは、 $R^3$  はそれぞれ互いに独立し、同一または異なるてもよい、ハロゲン原子、水酸基、置換されていてもよい $C_1 \sim C_5$  アルコキシカルボニル基又は置換されていてもよい $C_1 \sim C_{10}$  アルキル基を示すか、あるいは 2 個の $R^3$  が隣接する炭素原子と共に、置換されていてもよい 5 ~ 6 員環の炭化水素基を形成し：より好みしくは、 $R^3$  はそれぞれ互いに独立し、同一または異なるてもよい、ハロゲン原子、水酸基又は置換されていてもよい $C_1 \sim C_{10}$  アルキル基を示すか、あるいは 2 個の $R^3$  が隣接する炭素原子と共に、置換されていてもよい 6 員環の炭化水素基を形成し：さらに好みしくは、それぞれ互いに独立し、同一または異なるてもよい、ハロゲン原子、水酸基、又は置換されていてもよい $C_1 \sim C_3$  アルキル基を示すか、あるいは 2 個の $R^3$  が隣接する炭素原子と共に縮合シクロヘキシル環を形成する。

## 【0010】

$m$  は具体的には 0 ~ 2 の整数：より具体的には、0 又は 1 である。 $n$  は具体的には 0 ~ 4 の整数であり、より具体的には 0 ~ 3 の整数、さらに具体的には 0 又は 1 である。

## 【0011】

本明細書中、「 $C_1 \sim C_{20}$  炭化水素基」は、飽和若しくは不飽和の非環式であってもよいし、飽和若しくは不飽和の環式であってもよい炭化水素基をいい、非環式の場合には、線状でもよいし、枝分かれしてもよい。 $C_1 \sim C_{20}$  炭化水素基としては、例えば、 $C_1 \sim C_{20}$  アルキル基、 $C_2 \sim C_{20}$  アルケニル基、 $C_2 \sim C_{20}$  アルキニル基、 $C_3 \sim C_{20}$  アリル基、 $C_4 \sim C_{20}$  アルキルジエニル基、 $C_4 \sim C_{20}$  ポリエニル基、 $C_6 \sim C_{18}$  アリール基、 $C_6 \sim C_{20}$  アルキルアリール基、 $C_6 \sim C_{20}$  アリールアルキル基、 $C_4 \sim C_{20}$  シクロアルキル基、 $C_4 \sim C_{20}$  シクロアルケニル基、( $C_3 \sim C_{10}$  シクロアルキル)  $C_1 \sim C_{10}$  アルキル基などが挙げられる。

## 【0012】

本発明で用いられる $C_1 \sim C_{20}$  炭化水素基としては、より具体的には、 $C_1 \sim C_{10}$  アルキル基、 $C_2 \sim C_{10}$  アルケニル基、 $C_2 \sim C_{10}$  アルキニル基、 $C_3 \sim C_{10}$  アリル基、 $C_4 \sim C_{10}$  アルキルジエニル基、 $C_4 \sim C_{10}$  ポリエニル基、 $C_6 \sim C_{10}$  アリール基、 $C_6 \sim C_{12}$  アルキルアリール基、 $C_6 \sim C_{12}$  アリールアルキル基、 $C_4 \sim C_{10}$  シクロアルキル基、 $C_4 \sim C_{10}$  シクロアルケニル基などが挙げられる。

## 【0013】

本明細書中、「アルキル基」とは、線状でもよいし、枝分かれしてもよいアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、 $n$ -アブチル基、 $t$ -アブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などが挙げられる。

## 【0014】

本明細書中、「アルケニル基」としては、1 ~ 3 個の 2 重結合を有する炭素数 2 ~ 10 の直鎖または分岐鎖のアルケニル基が挙げられ、具体的には、エテニル、1-アロペニル、2-アロペニル、1-メチルエテニル、1-アブテニル、2-アブテニル、3-アブテニル、2

—メチル—2—ブロペニル、1—ペンテニル、2—ペンテニル、4—ペンテニル、3—メチル—2—ブテニル、1—ヘキセニル、2—ヘキセニル、1—ヘプテニル、2—ヘプテニル、1—オクテニル、2—オクテニル、1、3—オクタジエニル、2—ノネニル、1、3—ノナジエニル、2—デセニル等が挙げられる。

## 【0015】

「アルキニル基」としては、1～3個の3重結合を有する炭素数2～10の直鎖または分岐鎖のアルキニル基が挙げられ、具体的には、エチニル、1—ブロピニル、2—ブロピニル、1—ブチニル、2—ブチニル、3—ブチニル、1—ペンチニル、2—ペンチニル、4—ペンチニル、1—オクチニル、6—メチル—1—ヘプチニル、2—デシニル等が挙げられる。

10

## 【0016】

「シクロアルキル基」としては、例えば炭素数3～10のシクロアルキル基が挙げられ、具体的には、シクロプロビル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシリル、シクロヘプチル等が挙げられる。低級シクロアルキル基としては、炭素数3～6のシクロアルキル基が挙げられる。

## 【0017】

「アルコキシ基」とは、アルキル基が結合したオキシ基をいい、具体的には、メトキシ、エトキシ、ブロボキシ、2—ブロボキシ、アトキシ、1、1—ジメチルエトキシ、ペントキシ、ヘキソキシ等が挙げられる。

## 【0018】

「アシル基」としては、例えば、ホルミル、アセチル、ブロバノイル、2—ブロバノイル、ビバロイル、バレリル、ビバロイル、トリフルオロアセチル、ベンゾイル、ナフトイル、ニコチノイル、メタンスルホニル、トリフルオロメタンスルホニル、P—トルエンスルホニル等が挙げられる。

20

## 【0019】

「アリール基」としては、例えば、フェニル基、1—ナフチル基または2—ナフチル基などのナフチル基、2—インデニル基などのインデニル基、2—アンスリル基などのアンスリル基、2—トリル基、3—トリル基、4—トリル基などのトリル基、ビフェニル基などが挙げられる。

## 【0020】

「複素環基」としては、例えば1～3個の窒素原子、酸素原子および／または硫黄原子を含有する5～7員環の飽和複素環基または不飽和複素環基が挙げられる。飽和複素環基としては、例えば、テトラヒドロフリル、ビロリジニル、ビラゾリジニル、イミダゾリジニル、ビペリジル、モルホリニル、チアモルホリニル、ビペラジニルが挙げられる。不飽和複素環基としては、例えば、フリル、チエニル、インドリル、イソチアゾリル等が挙げられる。

30

「4～6員環の炭化水素基」としては、例えば、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシリル、フェニル等が挙げられる。

## 【0021】

また、炭化水素基、複素環基などに置換され得る基としては、例えば、ハロゲン原子（例、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素など）、ニトロ基、シアノ基、ハロケン化されてもよいC<sub>1</sub>～<sub>6</sub>アルキル基、ハロケン化されてもよいC<sub>3</sub>～<sub>6</sub>シクロアルキル基、ハロケン化されてもよいC<sub>1</sub>～<sub>6</sub>アルコキシ基、ハロケン化されてもよいC<sub>1</sub>～<sub>6</sub>アルキルチオ基、ヒドロキシ基、アミノ基、モノ—C<sub>1</sub>～<sub>6</sub>アルキルアミノ基（例、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ブロビルアミノ基、イソブロビルアミノ基、ブチルアミノ基など）、ジ—C<sub>1</sub>～<sub>6</sub>アルキルアミノ基（例、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブロビルアミノ基、ジブチルアミノ基、エチルメチルアミノ基など）、ホルミル基、カルボキシ基、カルバモイル基、ハロケン化されてもよいC<sub>1</sub>～<sub>6</sub>アルキルカルボニル基、C<sub>1</sub>～<sub>6</sub>アルコキシカルボニル基（例、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブロボキシカルボニル基、セトキシカルボニル基など）、モノ—C<sub>1</sub>～<sub>6</sub>アル

40

50

キルカルバモイル基（例、メチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基など）、ジーC<sub>1</sub>～<sub>6</sub>アルキルカルバモイル基（例、ジメチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、エチルメチルカルバモイル基など）、ハロゲン化されてもよいC<sub>1</sub>～<sub>6</sub>アルキルスルホニル基、ホルミルアミノ基、ハロゲン化されてもよいC<sub>1</sub>～<sub>6</sub>アルキルカルボキサミド基、C<sub>1</sub>～<sub>6</sub>アルコキシカルボキサミド基（例、メトキシカルボキサミド基、エトキシカルボキサミド基、プロポキシカルボキサミド基、ブトキシカルボキサミド基など）、C<sub>1</sub>～<sub>6</sub>アルキルスルホニルアミノ基（例、メチルスルホニルアミノ基、エチルスルホニルアミノ基など）、C<sub>1</sub>～<sub>6</sub>アルキルカルボニルオキシ基（例、アセトキシ基、プロパンオイルオキシ基など）、C<sub>1</sub>～<sub>6</sub>アルコキシカルボニルオキシ基（例、メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、プロポキシカルボニルオキシ基、ブトキシカルボニルオキシ基など）、モノーC<sub>1</sub>～<sub>6</sub>アルキルーカルバモイルオキシ基（例、メチルカルバモイルオキシ基、エチルカルバモイルオキシ基など）、ジーC<sub>1</sub>～<sub>6</sub>アルキルカルバモイルオキシ基（例、ジメチルカルバモイルオキシ基、ジエチルカルバモイルオキシ基など）などが挙げられる。これらの中の置換基が置換される数は特に限定されないが、例えば、これらの置換基は1～5、より具体的には1～3個置換される。

[ 0 0 2 2 ]

以下、本発明の製造方法についてより詳細に説明する。

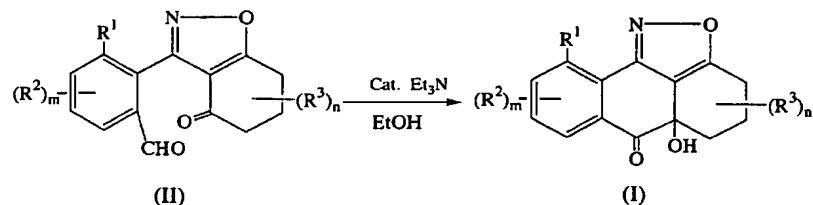
【 0 0 2 3 】

本発明の多環性化合物は、例えば、下記スキーム(I)に示す方法によって製造できる。

【 0 0 2 4 】

スキー - ム (I)

【化 7】



(上記式中、式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $m$ 及び $n$ は上記と同意義を示す)

[ 0 0 2 5 ]

上記スキーム(I)において、一般式(I)で示される化合物は、一般式(II)で示される化合物を、触媒と塩基の存在下で、処理することによって得ることができます。

[ 0 0 2 6 ]

ここで用いられる好適な触媒は、ベンゾイン形成触媒であり、例えば、チアソリウム塩、トリアソリウム塩、金属シアン化合物などが挙げられる。より具体的には、チアソリウム塩が好ましく用いられる。この触媒は、上記反応を触媒する量、例えば、一般式(I)の化合物に対して0.05~2.0モル、より好ましくは0.05~0.5モルの範囲の量で用いられる。

[0027]

ここで用いられる塩基としては、例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、などの塩基性塩類、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの無機塩基類、ピリジン、ルチジンなどの芳香族アミン類、トリエチルアミン、トリアロビルアミン、トリアチルアミン、シクロヘキシリジメチルアミン、4-ジメチルアミノピリジン、N,N-ジメチルアニリン、N-メチルピペリジン、N-メチルピロリジン、N-メチルモルホリンなどの第3級アミン類、水素化ナトリウム、水素化カリウムなどのアルカリ金属水素化物類、ナトリウムアミド、リチウムジイソプロビルアミド、リチウムヘキサメチルジシラジドなどの金属アミド類、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムセビトセーブトキシドなどの金属アルコキシド類などが挙げられる。より具体的には、トリエチルアミン、トリアロビルアミン、トリアチルアミン、シクロヘキシリジメチルアミン、4-ジメチルアミノピリジン、N,N-ジメチルアニリン、N-メチルピペリジン、N-メチルピロリジン、N-メチルモルホリンなどの第3級アミン類、水素化ナトリウム、水素化カリウムなどのアルカリ金属水素化物類、ナトリウムアミド、リチウムジイソプロビルアミド、リチウムヘキサメチルジシラジドなどの金属アミド類、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムセビトセーブトキシドなどの金属アルコキシド類などが挙げられる。

チルアミノピリジン、N,N-ジメチルアニリン、N-メチルピベリジン、N-メチルピロリジン、N-メチルモルホリンなどの第3級アミン類が好ましく用いられる。塩基の使用量は、化合物(I)1モルに対し、0.1~1.0モル、好ましくは0.1~0.5モルである。

## 【0028】

この反応は、溶媒の不存在下または反応に不活性な溶媒中で行なわれる。この反応で用いられ得る反応に不活性な溶媒としては、例えば、メタノール、エタノールなどのアルコール系溶媒、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル系溶媒、ジクロロメタン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素系溶媒、ベンゼン、トルエンなどの芳香族系溶媒、アセトニトリルなどのニトリル系溶媒、N,N-ジメチルホルムアミドなどのアミド系溶媒、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド系溶媒、1,2-ジメトキシエタン、水などが挙げられる。これらは、二種以上を適宜の割合で混合して用いてもよい。これらの溶媒の内、エタノールなどのアルコール系溶媒が好適に用いられる。

10

## 【0029】

上記反応は、例えば、-78°C~150°C、好ましくは、0°C~100°C、より好ましくは20°C~80°Cの温度で、0.1時間~50時間、好ましくは、1時間~50時間、より好ましくは1時間~20時間行われる。この反応は、通常、常圧で行われるが、必要に応じて減圧下または加圧下で行なうことができる。

20

このようにして得られた反応混合物から、必要に応じて、例えば、各種クロマトグラフィーなどの分離手段によって目的とする式(I)の化合物を単離することができる。

## 【0030】

なお、上記反応は、分子内ベンゾイン縮合反応を利用した反応である。ベンゾイン縮合反応では2種の芳香族アルデヒドを縮合させてベンゾインを合成する方法であるが、アルデヒドとケトン間での反応例は知られておらず、この反応は今回始めて見出された新規な合成反応である。このベンゾイン縮合反応は温和な反応条件下、触媒的に進行する点で工業的には極めて有利な方法である。

## 【0031】

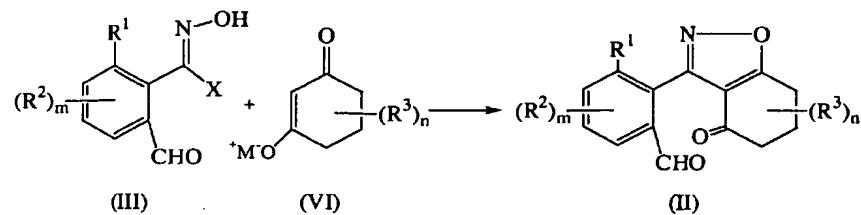
次に、上記スキーム(I)において用いられた式(II)で示される化合物は、公知であるか、あるいは下記スキーム(II)の方法によって合成することができます。

30

## 【0032】

スキーム(II)

## 【化8】



(上記式中、式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、m及びnは上記と同意義を示し、Xはハロゲン原子、MはNaなどのアルカリ金属を示す)

40

## 【0033】

上記スキーム(II)において、一般式(II)で示される化合物は、一般式(III)で示される化合物と一般式(IV)で示される化合物を、溶媒の不存在下または反応に不活性な溶媒中で反応させることによって得ることができる。

化合物(IV)の使用量は、化合物(III)1モルに対し、約1.0~2.0モル、好ましくは約1.2ないし1.5モルである。

## 【0034】

この反応で用いられる反応に不活性な溶媒としては、例えば、メタノール、エタノールなどのアルコール系溶媒、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテルなどのエーテル系溶媒

50

、ジクロロメタン、クロロホルムなどのハロケン化炭化水素系溶媒、ベンゼン、トルエンなどの芳香族系溶媒、アセトニトリルなどのニトリル系溶媒、N,N-ジメチルホルムアミドなどのアミド系溶媒、ジメチルケトンなどのケトン系溶媒、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド系溶媒、水などが挙げられる。これらは、二種以上を適宜の割合で混合して用いてもよい。上記反応においては、エタノールなどのアルコールと水を混合した溶媒（例えば、2:1）が好ましく用いられる。

## 【0035】

上記反応は、例えば、-78°C～150°C、好ましくは、10°C～80°Cの温度で、0.1時間～144時間、好ましくは、0.1時間～72時間行われる。

この反応は、通常、常圧で行われるが、必要に応じて減圧下または加圧下で行なうことができる。  
10

このようにして得られた反応混合物から、必要に応じて、例えば、各種クロマトグラフィーなどの分離手段によって、式(I)の化合物を得ることができる。

## 【0036】

以上のようにして得られる本発明の式(I)で表される多環性化合物は、さらに、イソオキサゾール環の開裂と、芳香化を経て、アントラキノン骨格を有する化合物へ誘導することができます。ここで、イソオキサゾール環の開裂は、例えば、水素雰囲気下、パラジウム炭素触媒を用いることによって行なうことができる。この反応は、例えば、0°C～80°C、好ましくは室温で、0.1～10時間行なわれる。

## 【0037】

また、イソオキサゾール環を開裂した後の化合物の芳香化は、例えば、空气中、パラジウム炭素触媒を用い、加熱還流することによって行なうことができる。

この反応は、例えば、60°C～150°C、0.1～10時間行なわれる。

このようにして得られるアントラキノン骨格を有する化合物は、公知の方法に基づいてさらに化学修飾することによって、有用な医薬化合物、農薬化合物、染料化合物、写真材料用化合物などに変換することができます。

## 【0038】

## 【実施例】

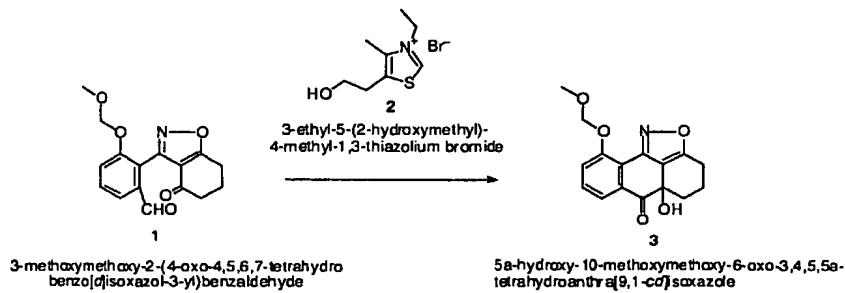
以下、本発明を実施例に基づいて説明する。ただし、本発明は、下記の実施例に制限されるものではない。  
20

## 【0039】

## 実施例 1

5a-ヒドロキシ-10-メトキシメトキシ-6-オキソ-3,4,5,5a-テトラヒドロアントラ[9,1-cd]イソキサゾールの合成

## 【化9】



## 【0040】

アルデヒド1(3-メトキシメトキシ-2-(4-オキソ-4,5,6,7-テトラヒドロベンゾ[cd]イソキサゾール-3-イル)ベンズアルデヒド)(61.6mℓ, 0.204mmol)、チアソリウム塩2(3-エチル-5-(2-ヒドロキシメチル)-4-メチル-1,3-チアソリウムプロミド)(10.4mℓ, 0.0414mmol)を、30mLのニッロナスフラスコに順次量りとった。反応容器内をアルゴン  
40

に置換した後、エタノール（3.5 mL）を加えた。この溶液にトリエチルアミン（14.5 mg, 0.148 mmol）のエタノール溶液（0.5 mL）を滴下し、反応温度を80 °Cまで上昇させた。同温度で四時間攪拌した後、反応溶液を水に注ぎ込み、反応を停止した。生成物を酢酸エチルで抽出し（×3）、併せて有機層を飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムを用いて乾燥した。溶媒を減圧留去した後、生じた固体を塩化メチレンで洗浄後、ろ別し黄色固体としてイソキサゾール3（標題化合物）を得た（22.7 mg, 37%）。一方、ろ液を濃縮した後、得られた残りを分取シリカゲル薄層クロマトグラフィー（ヘキサン／アセトン = 1/1）で精製し、オーブンイソキサゾール3を得た（81.6 mg, 51%）。

得られた化合物の物理化学性状を以下に示す。

10

## 【0041】

IR (KBr) 3484, 2957, 1702, 1664, 1575, 1487, 1459, 1264, 1155, 1080, 1041, 1012, 978, 911, 801, 782 cm<sup>-1</sup>;

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 1.59 (dt, 1H, J = 14.2, 3.2 Hz), 2.18–2.26 (m, 1H, 3.2 Hz), 2.35–2.48 (m, 1H), 2.60–2.71 (m, 1H), 2.97 (dd, 1H, J = 17.6, 5.6 Hz), 3.46 (s, 3H), 3.62 (bs, 1H), 5.15 (d, 1H, J = 7.1 Hz), 5.20 (d, 1H, J = 7.1 Hz), 7.35 (d, 1H, J = 8.4 Hz), 7.45 (dd, 1H, J = 8.4, 7.6 Hz); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 17.8, 22.3, 28.9, 56.4, 67.1, 94.4, 113.6, 117.8, 120.4, 122.9, 181.5, 183.8, 153.8, 154.0, 171.1, 195.1.

20

## 【0042】

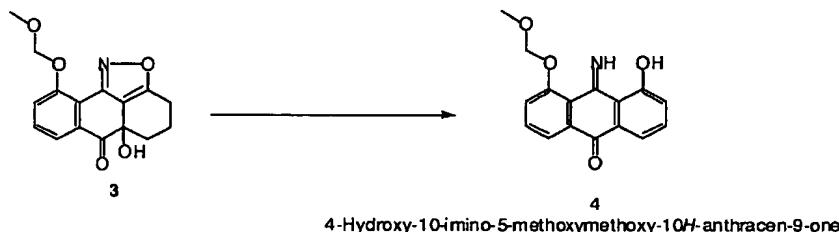
## 実施例2

4-ヒドロキシ-10-イミノ-5-メトキシメトキシ-10H-アントラセン-9-オ

30

## ンの合成

## 【化10】



40

## 【0043】

実施例1で得られたイソキサゾール3（9.9 mg, 0.033 mmol）、10% パラジウム炭素（7.0 mg）を、30 mLのニッロナスフラスコに順次量りとった。これにトルエン（2.0 mL）を加え後反応容器内を水素に置換した。室温で1時間30分攪拌した後、反応容器内を空気に置換し、110 °Cに加熱した。同温度で5時間攪拌した後、セライトろ過し酢酸エチルで洗浄した。溶媒を減圧留去した後、得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィー（ヘキサン／酢酸エチル = 25/75）で精製し、イミノアントラキノン4（標題化合物）を得た（7.0 mg, 75%）。得られた化合物の物理化学性状を以下に示す。

## 【0044】

50

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 3.60 (s, 3H),  
5.50 (s, 2H), (dt, 1H, J = 14.2, 6.9 Hz),  
7.49 (dd, 1H, J = 8.8, 7.6 Hz), 7.48 (d, 1H, J = 7.6 Hz), 7.50-7.70 (m, 2H),  
8.10 (dd, 1H, J = 8.0, 1.6 Hz), 11.4 (s, 1H), 16.8 (s, 1H);

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 57.1, 95.4, 114.6, 117.8, 118.4, 120.1, 122.1, 127.2,  
131.6, 133.5, 133.6, 134.2, 157.4, 165.2, 168.4, 182.6.

#### 【0045】

#### 【発明の効果】

本発明によれば、アントラキノン骨格を有する医薬化合物、農薬化合物、染料化合物、写真材料用化合物等を合成するための有用な中間体およびその製造方法を提供することができる。また、本発明の合成方法によれば、アントラキノン系化合物を合成するに際して、反応段階数が少なく、比較的温和な条件でアントラキノン系化合物が合成できる。

---

フロントページの続き(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C09B 5/10

F I

C09B 5/10

テーマコード（参考）

## 【要約の続き】

置換されてもよいC<sub>6</sub>～C<sub>20</sub>炭化水素基等：mは0～8の整数；もしそれは0～6の整数を示す）で示される多環性化合物及びその製造方法によって達成される。

【選択図】 なし